

ВЗРЫВНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АЗИДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Б. П. Адуев*, Э. Д. Алукер, Г. М. Белокуров, Ю. А. Захаров, А. Г. Кречетов

*Кемеровский государственный университет
650043, Кемерово, Россия*

Поступила в редакцию 14 июня 1999 г.

Статья посвящена исследованию процесса взрывного разложения азидов тяжелых металлов (АТМ) в реальном масштабе времени. Описан созданный для целей работы многоканальный измерительный комплекс, позволяющий измерять нестационарную проводимость и спектрально-кинетические характеристики люминесценции и поглощения взрывающихся образцов с наносекундным временным разрешением. Обнаружены и детально изучены новые явления: предвзрывные проводимость и люминесценция АТМ. Величина проводимости азидов серебра в довзрывном состоянии позволила сделать экспериментально обоснованный выбор между тепловой и цепной природой взрыва в пользу последней. Совокупность всех новых данных позволила разработать экспериментально обоснованную модель предвзрывной люминесценции и процесса взрывного разложения АТМ, включающую следующие основные стадии: локализацию дырки на катионной вакансии, реконструкцию центра в результате химической реакции с образованием дырочного квазилокального состояния в валентной зоне, делокализацию дырки с реконструированного центра, размножение носителей заряда в результате ударной ионизации горячими дырками и восстановление локального состояния в запрещенной зоне, создающего условия для повторения рассматриваемой цепочки процессов.

PACS: 78.60.Ya; S1.62

1. ВВЕДЕНИЕ

Взрывное разложение азидов тяжелых металлов (АТМ) привлекает внимание исследователей уже около полувека [1]. Прикладной аспект этого неослабевающего интереса определяется тем, что АТМ являются простейшими и, следовательно, наиболее изученными представителями инициирующих взрывчатых веществ и выполняют роль модельного объекта для этого класса систем [2].

Гораздо глубже фундаментальный аспект проблемы. До последнего времени не удалось надежно зарегистрировать ни одного случая разветвленной цепной реакции с участием квазичастиц в твердом теле. Взрывное же разложение АТМ в этом плане представляет значительный интерес [3, 4].

К началу 80-х годов был накоплен огромный экспериментальный материал и сформулированы основные представления о механизме взрывного разложения АТМ (см. обзор [2]), легшие в основу большинства последующих исследований, посвященных этой проблеме [5, 6]. Однако анализ этого экспериментального материала и разработанных на его основе моделей взрывного разложения вызывает, как нам представляется, обоснованное чувство неудовлетворенности.

* E-mail: lira@kemsu.ru

Если оставить в стороне работы узко прикладной направленности, то можно выделить два экспериментальных подхода к исследованию взрывного разложения АТМ.

1. Исследование медленных процессов разложения АТМ при воздействии тепла, света, ионизирующих излучений, электрических и магнитных полей [6, 7]. Очевидно, что возможность использования данных этих работ для построения адекватной модели взрывного разложения весьма проблематична [3, 4].

2. Эксперименты по непосредственному изучению взрывного разложения. Эти эксперименты ставятся по следующей схеме [2, 8]. Взрыв инициируется импульсным воздействием (удар, световой импульс, импульс ускорителя и т. д.). Регистрируется либо сам факт взрыва [2], либо, в лучшем случае, промежуток времени (индукционный период) между инициирующим импульсом и моментом взрыва, определяемым по световой вспышке [8] или разрушению образца (скоростная киносъемка) [2]. Ясно, что при такой постановке эксперимента регистрируются только некие интегральные параметры процесса и из поля зрения исследователей выпадает главное: изменение характеристик образца (или явления, сопровождающие эти изменения) в процессе развития взрывного разложения.

Ситуация напоминает положение в радиационной физике твердого тела до появления методов спектроскопии высокого временного разрешения, позволивших в реальном масштабе времени регистрировать короткоживущие состояния, определяющие, в конечном итоге, физику радиационно-стимулированных процессов в твердых телах [9].

Отсутствие адекватного экспериментального материала обуславливает спекулятивный характер существующих представлений о механизме взрывного разложения АТМ [2, 5]. Согласно этим представлениям энергетика взрыва обеспечивается экзотермической реакцией



Квантовохимические расчеты (для изолированных радикалов N_3) дают $Q \approx 9-12$ эВ [2]. В твердом теле эта реакция возможна при локализации двух дырок на соседних узлах решетки. В качестве наиболее вероятного места такой локализации рассматривается катионная вакансия [5]. Для развития взрыва необходимо, чтобы хотя бы часть энергии Q расходовалась на воспроизводство и размножение дырок. Рассматриваются различные варианты размножения. Большинство авторов считает, что энергия Q выделяется в виде фононов и локальный нагрев решетки обеспечивает термическую генерацию нескольких электронно-дырочных пар [2, 8]. В этом случае реализуется так называемый «тепловой взрыв» [10]. Меньшая часть авторов [5] придерживается концепции «цепного взрыва» [10]. В этом случае в качестве возможных механизмов размножения дырок рассматривается фоторазмножение [5], или рождение горячей дырки непосредственно в результате реакции (1) с последующим размножением путем ударной ионизации [11]. Следует подчеркнуть, что даже сама основополагающая идея о решающей роли реакции (1) во взрывном разложении АТМ, не говоря уже о цепном или тепловом характере взрыва, не имеет экспериментального подтверждения.

Все изложенное выше, как нам представляется, свидетельствует о том, что прогресс в понимании механизма взрывного разложения АТМ может быть достигнут только при разработке новых экспериментальных подходов, позволяющих регистрировать изменение характеристик (физических свойств) образца в процессе взрыва в реальном масштабе времени. За основу такого экспериментального подхода нами были взяты методы импульсных исследований, используемые в радиационной физике [9] с необходи-

мой модификацией применительно к специфике исследования взрывающихся образцов. Результаты реализации этого подхода и модель взрывного разложения, предлагаемая на основе их анализа, и составляют содержание данной статьи.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА

Объектами исследования были выбраны азиды серебра — AgN_3 , таллия — TlN_3 и свинца — $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$. Порошкообразные азиды синтезировались методом двухструйной кристаллизации [12]. Концентрация основных примесей (Fe, Si, Ca, Mg, Al, Na) определялась полярографически и комплексометрическим анализом и не превышала $10^{16}\text{--}10^{17}\text{ см}^{-3}$.

Исследуемые образцы азидов таллия и свинца представляли собой прессованные таблетки диаметром 10 мм и толщиной 300–400 мкм для азидов таллия и 2.5 мм и 30–40 мкм для азидов свинца. Образцы азидов серебра представляли собой нитевидные кристаллы с характерными размерами $0.1 \times 0.05 \times 10\text{ мм}^3$ и так называемые макрокристаллы с характерными размерами $0.5 \times 3 \times 3\text{ мм}^3$. Кристаллы выращивались из раствора по методике [12]. Концентрация катионных вакансий в кристаллах не превышала 10^{16} см^{-3} [12].

В основу аппаратного комплекса (рис. 1), используемого в работе, были заложены принципы экспериментальной техники импульсного радиолитического и фотолитического [9].

В качестве источников возбуждения (инициирования) использовались сильноточный электронный ускоритель электронов ГИН-600 (эффективная энергия электронов — 300 кэВ, плотность тока — 1000 А/см^2 , длительность импульса 3 нс) и YAG : Nd^{3+} -лазер ($\lambda = 1064\text{ нм}$, длительность импульса 30 пс, энергия в импульсе 0.5–30 мДж).

Регистрирующая аппаратура представляла собой несколько синхронизованных каналов.

Оптический тракт. Спектрограф ИСП-51 или монохроматор МСД-1, ФЭУ (ФЭУ-97, ФЭУ-165-1, 14 ЭЛУ-ФМ) или фотохронограф ФЭР-7. Выходной сигнал ФЭУ

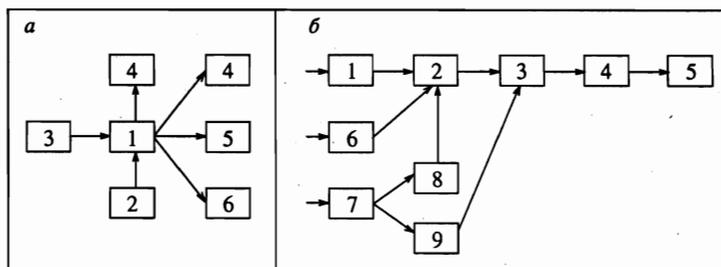


Рис. 1. Блок-схема экспериментального комплекса для исследования взрывного разложения: *а* — общая блок-схема комплекса: 1 — образец, 2 — источник возбуждения (лазер, электронный ускоритель), 3 — источник зондирующего света, 4, 5, 6 — тракты регистрации соответственно оптического, акустического и электрического сигналов; *б* — блок-схема трактов регистрации сигналов: 1 — акустический датчик, 2 — осциллограф, 3 — телевизионное считывающее устройство, 4 — интерфейс, 5 — компьютер, 6 — ячейка измерения проводимости, 7 — спектральный прибор (монохроматор, спектрограф), 8 — ФЭУ, 9 — фотоэлектронный регистратор

подается на вход осциллографа (С7-8, С7-19), выходной сигнал ФЭР-7 через телевизионное считывающее устройство на базе суперкремникона ЛИ-702 и интерфейс поступает непосредственно в компьютер для обработки. Спектральный диапазон, перекрываемый оптическим трактом, равен 250–1000 нм, временное разрешение не хуже 10 нс. Использование в оптическом тракте системы спектрограф — фотохронограф (вместо обычной системы монохроматор — ФЭУ) позволяет получить картину релаксации участка спектра (~ 400 нм) за один импульс («спектр за импульс», вместо обычной методики [9] «спектр по точкам»), что необходимо при исследовании взрывающихся («однократного применения») образцов.

Тракт проводимости. Ток через образец регистрируется по падению напряжения на входном сопротивлении осциллографа, включенном последовательно с образцом. В случае использования осциллографа С8-12 временное разрешение составляет 7 нс и определяется осциллографом, в случае использования скоростного осциллографа С7-19 временное разрешение тракта ограничивается параметрами измерительной ячейки и составляет ~ 0.3 нс.

Тракт акустического сигнала. Образец крепится на входное окно акустического датчика, представляющего собой пьезодетектор с собственным временным разрешением ~ 1 нс. Сигнал акустического датчика подается на осциллограф.

Синхронизация трактов осуществляется по реперным импульсам, возникающим при воздействии инициирующего импульса на приемник (воздействие рассеянного света лазерного импульса на фотоприемник, непосредственное воздействие лазерного импульса на акустический датчик и т. д.). Точность временной привязки сигналов различных трактов ± 3 нс. Подробное описание используемого аппаратурного комплекса приведено в [3, 4, 13, 14].

3. ВЗРЫВНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Первая серия экспериментов по поиску и исследованию проводимости АТМ в процессе взрывного разложения (взрывной проводимости) ставилась следующим образом. Нитевидный кристалл азида серебра с характерными поперечными размерами 100×150 мкм² крепился в воздушном (или вакуумном) зазоре между электродами шириной 2 мм. Инициирование взрыва осуществлялось импульсом лазера. Однородность инициирования обеспечивалась перекрыванием пучком всей длины межэлектродного промежутка и тем, что энергия возбуждающих фотонов ($\lambda = 1064$ нм) попадала в область прозрачности кристалла (оптическая ширина запрещенной зоны азида серебра ~ 3.5 эВ, термическая — ~ 1.5 эВ [15]).

3.1. Предвзрывная проводимость

Типичная форма импульса взрывной проводимости представлена на рис. 2а. Простейшее объяснение наблюдаемой кинетики: нарастание проводимости в первом пике относится к еще неразрушенному кристаллу (предвзрывная проводимость), спад первого пика — нарушение сплошности образца в результате роста механических напряжений, возникающих в результате разложения, последующее нарастание — проводимость продуктов взрыва (плазмы).

Для проверки этого предположения была проведена следующая серия экспериментов. Образец боковой гранью фиксировался на входном окне акустического датчика,

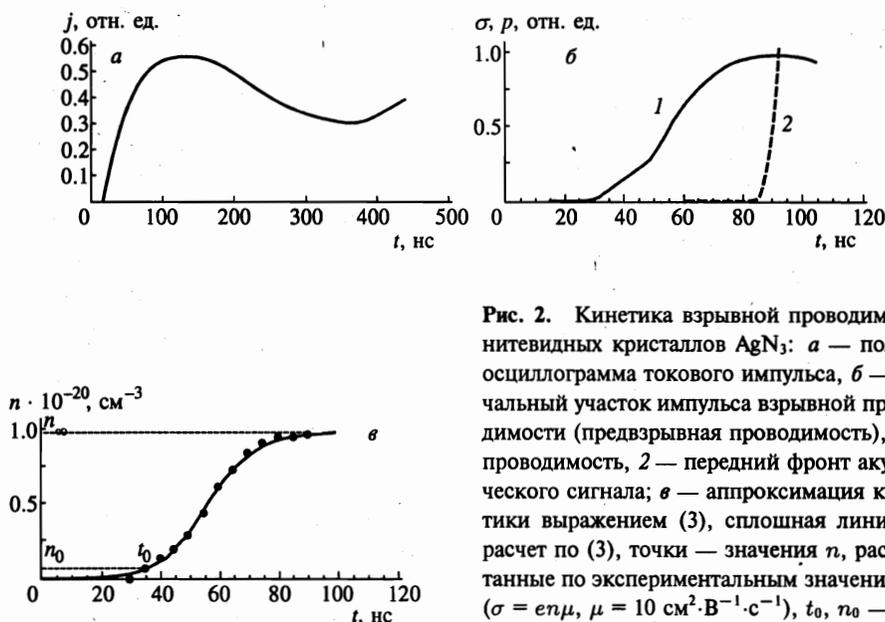


Рис. 2. Кинетика взрывной проводимости нитевидных кристаллов AgN_3 : *a* — полная осциллограмма токового импульса, *б* — начальный участок импульса взрывной проводимости (предвзрывная проводимость), *1* — проводимость, *2* — передний фронт акустического сигнала; *в* — аппроксимация кинетики выражением (3), сплошная линия — расчет по (3), точки — значения n , рассчитанные по экспериментальным значениям σ ($\sigma = en\mu$, $\mu = 10 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), t_0 , n_0 — момент времени и концентрация, соответствующие появлению надежно регистрируемого токового сигнала

что позволило провести синхронное измерение сигнала проводимости и акустического сигнала. Начало деформации образца, переходящей в дальнейшем в его механическое разрушение (взрыв), определялось по переднему фронту сигнала акустического датчика.

Проводимость образца, предшествующая переднему фронту акустического сигнала (рис. 2б), соответствует неразрушенному образцу, т. е. может быть идентифицирована как предвзрывная проводимость. Детальное исследование обнаруженной предвзрывной проводимости позволило выявить следующие закономерности.

1. При изменении энергии инициирующего импульса в пределах $3 \div 10$ мДж индукционный период (промежуток времени между инициирующим импульсом и появлением предвзрывной проводимости) монотонно уменьшается и достигает 20 нс.
2. Амплитуда и форма импульса предвзрывной проводимости не зависят от энергии инициирующего импульса.
3. Максимальные значения зарегистрированных токовых импульсов соответствуют значениям предвзрывной проводимости $\sim 1000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.
4. Вольт-амперные характеристики, измеренные по максимумам токовых импульсов, линейны.

3.2. Цепной характер взрывного разложения

Полученные данные позволяют обсудить принципиальный вопрос о характере взрывного разложения АТМ (цепной, или тепловой взрыв [16]).

Оценим концентрацию зонных носителей заряда, соответствующую максимальным ($\sim 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) зарегистрированным значениям предвзрывной проводимости. Воспользуемся известным соотношением: $\sigma = en\mu$, где σ — проводимость, e — заряд электрона, n — концентрация зонных носителей заряда (учитывая приближенный характер

оценки, мы не будем делать различия между электронами и дырками), μ — дрейфовая подвижность.

При $\mu \approx 10 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [7] значению $\sigma = 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ соответствует $n \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Полученная оценка n , приближающаяся к значениям, характерным для металлов, свидетельствует о совершенно необычном состоянии вещества в предвзрывном состоянии, которое, по-видимому, можно трактовать как своеобразный фазовый переход. Это значение n может послужить отправной точкой для экспериментально обоснованного выбора между концепциями теплового и цепного взрыва АТМ.

Проанализируем реальность значения $n \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ с точки зрения теплового механизма взрыва. Термическая ширина запрещенной зоны азида серебра $E_g \approx 1.5 \text{ эВ}$ [15]. Приняв приближенно $n \approx n_0 \exp(-E_g/kT)$ и $n_0 \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$, получим, что значению $n \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ соответствует $T \approx 7000 \text{ К}$. Грубость оценки не должна смущать, так как попытки учета таких факторов, как уменьшение подвижности с ростом температуры, влияние электрон-электронного рассеяния, реальная плотность состояний и т. д., могут только увеличить требуемые значения T . Полученное значение T совершенно нереально, так как температура плавления азида серебра $\sim 523 \text{ К}$ [2]. Следовательно, экспериментальные значения σ в предвзрывном состоянии однозначно исключают тепловой характер взрывного разложения и могут рассматриваться как прямое экспериментальное доказательство цепного характера взрыва АТМ.

3.3. Кинетика предвзрывной проводимости

Установление цепного характера взрыва АТМ делает весьма актуальным анализ кинетики нарастания предвзрывной проводимости, отражающей кинетику развития цепной реакции взрывного разложения¹⁾.

Простейший вариант количественного описания кинетики типа рис. 2в — следующее уравнение:

$$dn/dt = \alpha n - \beta n^2, \quad (2)$$

где n — концентрация дырок (электронов).

Решение уравнения (2) при начальном условии $n(t_0) = n_0$

$$n(t) = \frac{\exp(\alpha(t - t_0))}{n_\infty^{-1} (\exp(\alpha(t - t_0)) - 1) + n_0^{-1}}, \quad (3)$$

где n_∞ — концентрация на плато, t_0 , n_0 — момент времени и концентрация, при которых проводимость достигает надежно измеряемой величины. Величина n на рис. 2в вычисляется из соотношения $\sigma = en\mu$ при значении $\mu \approx 10 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [7]. Подчеркнем, что параметры t_0 , n_0 , n_∞ , входящие в (3), берутся непосредственно из экспериментальной кривой и единственным подгоночным параметром является величина α . Для всех исследованных образцов α лежит в интервале $10^8 \div 10^9 \text{ с}^{-1}$, $\beta - 10^{-11} \div 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

¹⁾ Взрыв (разрушение) образца в случае выхода кривой скорости реакции на плато (рис. 2б, в) обусловлен тем, что скорость тепловыделения превышает скорость теплоотвода [10]. В отдельных случаях наблюдается разрушение образца до выхода кривой скорости на плато [16].

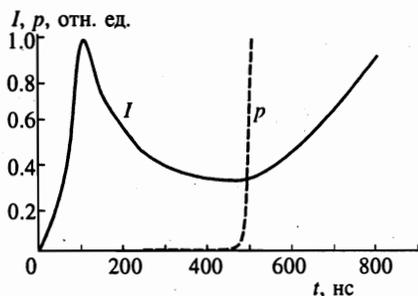


Рис. 3. Кинетика взрывного свечения нитевидных кристаллов AgN_3 ($\lambda = 550$ нм, инициирование импульсом лазера, кристалл закреплен на входном окне акустического датчика), сплошная линия — световой сигнал, штриховая — передний фронт акустического сигнала

Хорошая аппроксимация экспериментальных кривых (рис. 2в) выражением (3) ставит под сомнения общепринятую [2, 5] (но недоказанную) точку зрения о бимолекулярном характере основной экзотермической реакции разложения АТМ. Действительно, простейшая трактовка уравнения (2), решением которого является выражение (3), такова: развитие (ветвление) цепи определяется мономолекулярным процессом (αn), а обрыв — бимолекулярным (βn^2).

Для выдвижения разумной гипотезы о природе соответствующих процессов целесообразно проанализировать экспериментальные значения $\alpha \sim 10^8 \div 10^9 \text{ с}^{-1}$, $\beta \sim 10^{-11} \div 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Проще начать с $\beta = v S_r$, где v — тепловая скорость электрона (дырки), S_r — сечение процесса, обуславливающего обрыв цепи. При $v \sim 10^7 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ имеем $S_r \approx 10^{-18} - 10^{-19} \text{ см}^2$. Такие значения характерны для процессов не прямой межзонной рекомбинации [17], т. е. простейшая трактовка бимолекулярного обрыва цепи βn^2 — межзонная рекомбинация электронов и дырок.

Простейшая интерпретация линейного развития цепи αn — захват дырки на точечный дефект. В этом случае $\alpha = v S_l N$, где v — тепловая скорость, S_l — сечение захвата, N — концентрация дефектов. При $v \approx 10^7 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, $N \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (обычная концентрация катионных вакансий в нитевидных кристаллах азиды серебра) получаем $S_l \sim 10^{-14} \text{ см}^2$, т. е. характерное значение сечения захвата на притягивающий центр [18]. Таким образом, развитие цепи может быть связано с захватом дырки на катионную вакансию (притягивающий центр).

Следовательно, полученные результаты позволяют выдвинуть, как нам представляется, достаточно обоснованную гипотезу: развитие цепной реакции взрывного разложения АТМ определяется мономолекулярным процессом захвата дырок на катионные вакансии, а обрыв — бимолекулярной межзонной рекомбинацией электронов и дырок.

4. ВЗРЫВНОЕ СВЕЧЕНИЕ

Форма светового импульса, сопровождающего взрывное разложение АТМ (рис. 3), напоминает форму токового импульса (рис. 2а) и наводит на мысль, что это свечение состоит из двух компонентов: свечение образца до взрыва (первый максимум) и свечение продуктов взрыва (последующее нарастание). Во всяком случае, часть свечения, опережающая появление акустического сигнала (рис. 3), несомненно относится к неразрушенному образцу и может быть идентифицирована как предвзрывное свечение.

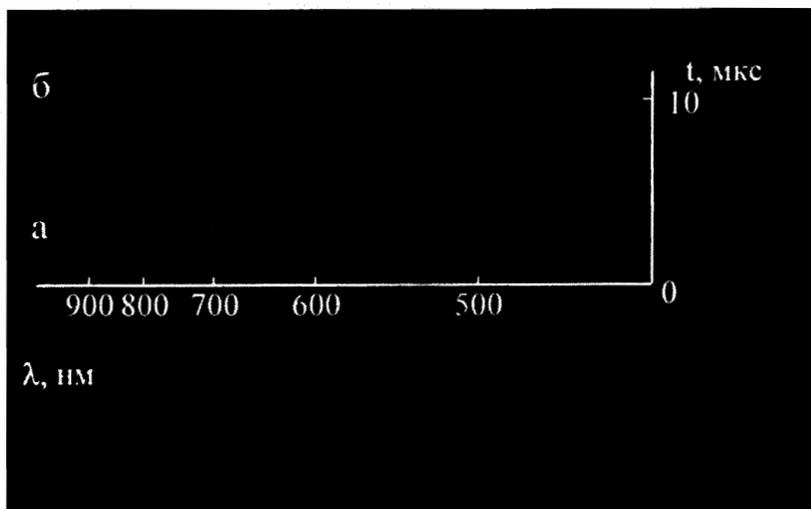


Рис. 4. Изображение спектра (эпограмма) взрывного свечения макрокристалла AgN_3 на экране фотохронографа: *а* — область предвзрывного свечения, *б* — область свечения продуктов взрыва; оси λ и t показывают направление роста длин волн и времени по экрану

4.1. Предвзрывная люминесценция и свечение продуктов взрыва

На рис. 4 приведено изображение на экране фотохронографа ФЭР (эпограмма) развернутых во времени спектров взрывного свечения макрокристалла AgN_3 . На этой эпограмме отчетливо выделяются два различных по своей природе типа свечения: в начале широкополосное свечение образца и затем линейчатое свечение плазмы, возникающей в результате взрыва.

В спектрах плазмы, образующейся в результате взрыва АТМ, идентифицируются линии металлов (серебро, таллий, свинец) и некоторые линии азота [19] (см. таблицу). Во всех АТМ наблюдается также неидентифицированная линия в районе 770 нм.

Наибольший интерес для нас представляет широкополосное свечение (рис. 5). Спектр этого свечения (или хотя бы часть его) не удается описать формулой Планка, что свидетельствует о его нетепловом характере. Этот вывод подтверждается также качественным характером спектра (особенно для азиды таллия) (рис. 5) и характером кинетики (спад интенсивности сигнала перед появлением спектра плазмы (рис. 4)). Все это позволяет уверенно идентифицировать предвзрывное свечение как предвзрывную люминесценцию [19–21].

Остановимся на некоторых свойствах этой люминесценции, существенных для понимания ее природы и механизма взрывного разложения в целом.

1. Коротковолновая граница этой люминесценции во всех объектах лежит в области прозрачности. Попытки обнаружения более коротковолнового свечения с использованием более чувствительной аппаратуры не привели к успеху [3, 4, 16]. Этот результат позволяет в дальнейшем исключить из рассмотрения возможных механизмов размножения дырок процесс фоторазмножения, обсуждаемый в [5].

2. Значительная часть спектра предвзрывной люминесценции соответствует энергиям фотонов, превышающим термическую ширину запрещенной зоны АТМ

Таблица

Идентификация линий в спектрах свечения продуктов разложения АТМ

Материал	№ полосы	Линия в спектре, нм	Идентификация
AgN ₃	1	523	Ag (521 нм)
	2	548	Ag (546.5 нм)
	3	595	N (594 нм)
	4	769	Линия не идентифицирована
	5	834	N (822 нм)
PbN ₆	1	505	N (505 нм)
	2	523	Линия не идентифицирована
	3	592	N (593 нм)
	4	679	N (672 нм)
	5	724	Pb (722 нм)
	6	773	Линия не идентифицирована
	7	828	N (822 нм)
TiN ₃	1	532	Ti (535.046 нм)
	2	588	N ⁺ (593.179 нм + 594.167 нм)
	3	651	Ti (654.977 нм)
	4	747	Линия не идентифицирована
	5	815	N (818.816 нм)
	6	870	Линия не идентифицирована

(~ 1 – 1.5 эВ [15]). Следовательно, мы имеем дело с горячей люминесценцией [22]. Это утверждение является строгим для части спектра с $\hbar\omega > E_g$. Для части спектра с $\hbar\omega < E_g$ это является предположением, доводы в пользу которого будут приведены при обсуждении модели предвзрывной люминесценции.

3. Синхронные измерения предвзрывных проводимости и люминесценции показывают, что эта люминесценция наблюдается в области очень высоких концентраций зонных носителей заряда ($\sim 10^{20}$ см⁻³) [13, 16]. Уже при значительно меньших концентрациях наблюдаются обычно эффекты насыщения люминесценции, связанной с дефектами [22]. (Напомним, что концентрация примесей в исходных образцах не превышает 10^{17} см⁻³.) Кроме того, при таких концентрациях становятся существенными процессы поглощения зонными носителями заряда [22]. Практически бесструктурное предвзрывное поглощение в азиде серебра экспериментально наблюдалось в [23]. Весьма вероятно, что спад интенсивности предвзрывной люминесценции перед появлением свечения плазмы (рис. 4) обусловлен процессами реабсорбции. Это предположение будет доказано в разд. 4.2.

4. В [2] было показано, что перед механическим разрушением образец частично плавится. Следовательно, предвзрывная люминесценция наблюдается при температурах близких к температуре плавления, при которых обычно люминесценция потушена [18, 22].

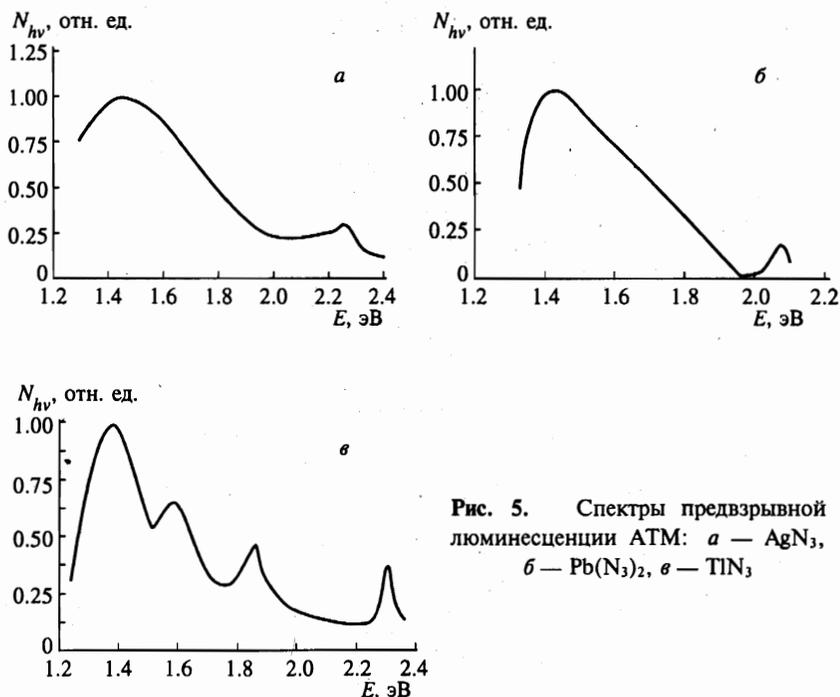


Рис. 5. Спектры предвзрывной люминесценции АТМ: *a* — AgN_3 , *б* — $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, *в* — TiN_3

4.2. Кинетика предвзрывной люминесценции

Кинетика регистрируемого сигнала предвзрывной люминесценции (рис. 3) не отражает истинной кинетики этой люминесценции и тем более кинетики взрывного разложения. Это связано со следующими обстоятельствами.

1. Истинная кинетика люминесценции искажается процессами реабсорбции.
2. Неоднородное возбуждение макрообразцов, используемых в ряде опытов, может привести к тому, что на фундаментальную кинетику цепной реакции будет накладываться кинетика распространения реакционной области по образцу (детонационная волна).

Для исключения влияния этих факторов были проведены эксперименты по синхронному измерению предвзрывной люминесценции и поглощению нитевидных кристаллов азида серебра при иницировании лазерным импульсом ($\lambda = 1064$ нм). Использование такого возбуждения и нитевидных кристаллов позволило, как и при измерениях предвзрывной проводимости, обеспечить однородность возбуждения и тем самым исключить влияние детонационных процессов. Синхронное же измерение люминесценции и поглощения (на одной длине волны) позволило учесть искажение кинетики люминесцентного сигнала за счет реабсорбции, т. е. получить истинную кинетику люминесценции (рис. 6).

Учет реабсорбции осуществлялся при помощи выражения [24]

$$I(t) = I_r(t)D(t)(1 - \exp(-D(t)))^{-1}, \quad (4)$$

где $I_r(t)$ — регистрируемая интенсивность люминесценции (люминесцентный сигнал), $D(t)$ — оптическая плотность образца.

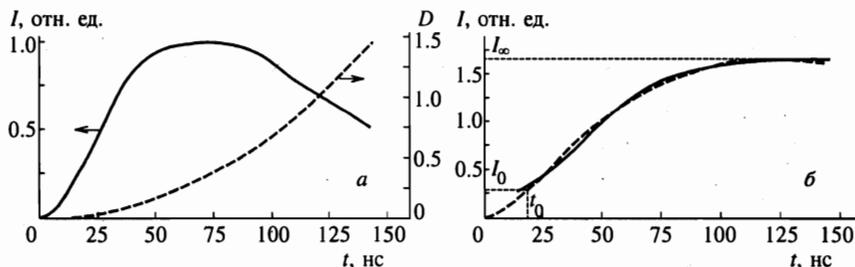


Рис. 6. Кинетика предвзрывной люминесценции нитевидного кристалла азида серебра при $\lambda = 550$ нм (инициирование импульсом лазера): *a* — люминесцентный сигнал (сплошная линия) и оптическое поглощение (штриховая линия); *б* — кинетика люминесценции с учетом реабсорбции, штрихи — расчет по экспериментальным значениям люминесцентного сигнала и оптической плотности по выражению (4), сплошная линия — расчет по выражению (6), t_0 — момент времени, при котором люминесцентный сигнал достигает надежно регистрируемого значения I_0

Оказалось, что исправленная на реабсорбцию кинетика люминесценции представляет собой кривую, выходящую на плато (рис. 6б), и очень напоминает кинетику предвзрывной проводимости (рис. 2). Это сходство оказалось не только внешним. Исправленная кинетика люминесценции, как и в случае предвзрывной проводимости (рис. 2), хорошо аппроксимируется решением уравнения

$$\frac{dI}{dt} = \alpha I - \beta I^2, \tag{5}$$

имеющим вид

$$I(t) = \frac{\exp(\alpha(t - t_0))}{I_\infty^{-1} (\exp(\alpha(t - t_0)) - 1) + I_0^{-1}}, \tag{6}$$

где t_0 — момент времени, при котором величина $I(t)$ достигает надежно измеренного значения I_0 , I_∞ — значение $I(t)$ на плато. Значение константы α в (5), (6), как и в случае предвзрывной проводимости, лежит для различных образцов в интервале $\alpha = 10^8 \div 10^9 \text{ с}^{-1}$.

Совпадение кинетик предвзрывных проводимости и люминесценции, как нам представляется, является весьма важным фактом и свидетельствует о том, что они отражают кинетику фундаментального процесса — процесса взрывного разложения. Это обстоятельство необходимо учесть при построении модели предвзрывной люминесценции и взрывного разложения в целом.

4.3. Модель предвзрывной люминесценции

Свойства предвзрывной люминесценции позволяют достаточно сильно ограничить круг возможных моделей этого явления.

Прежде всего, условие $\hbar\omega > E_g$ и отсутствие температурного тушения этой люминесценции позволяют исключить из рассмотрения все виды люминесценции, связанные с локальными центрами [18, 22].

Сопоставление спектров предвзрывной люминесценции с данными по зонной структуре [15, 23, 25] позволяет также исключить такие виды фундаментальной люминесценции, как краевая, экситонная и кросс-люминесценция [18, 22, 26].

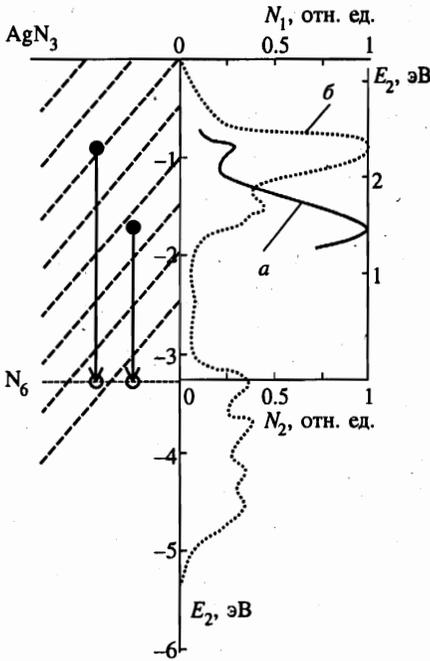
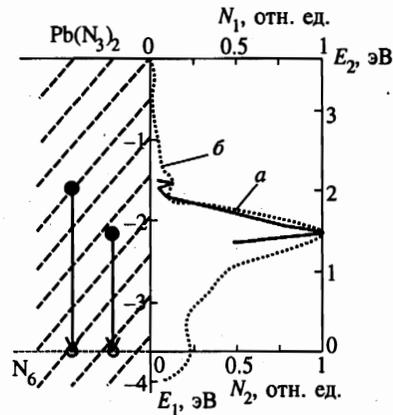
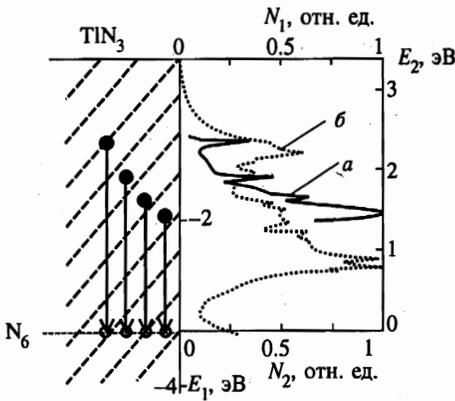


Рис. 7. Сопоставление спектров предвзрывной люминесценции (а) и плотности состояний в валентной зоне (б) для азидов серебра, таллия и свинца; E_1 и N_1 — шкала для плотности состояний, E_2 и N_2 — шкала для спектра предвзрывной люминесценции, E_0 — положение квазилокального уровня, соответствующее наилучшей корреляции максимумов спектра предвзрывной люминесценции и плотности состояний; стрелками показаны оптические переходы электронов валентной зоны в квазилокальное состояние



Таким образом, из всех известных типов люминесценции твердых тел для обсуждения остается только внутризонная люминесценция, обусловленная излучательными переходами горячих электронов и дырок внутри зоны проводимости или валентной зоны соответственно [22, 27]. Однако нам не удалось получить сколько-нибудь разумной корреляции между зонной структурой исследуемых объектов и спектрами предвзрывной люминесценции, что является одним из основных методов идентификации внутризонной люминесценции [27].

Совсем иная картина получается, если предположить наличие в валентной зоне ква-

зилокальных дырочных состояний. При наличии уровня квазилокального дырочного состояния в глубине валентной зоны на расстоянии 3.2 эВ от вершины валентной зоны в азиде серебра, на 3.4 эВ — в азиде таллия и на 3.6 эВ в азиде свинца наблюдается отчетливая корреляция в положениях максимумов люминесценции и пиков плотности состояний (рис. 7)²⁾. Попытки же получить аналогичную корреляцию при нахождении уровня квазилокального дырочного состояния в зоне проводимости не увенчались успехом.

Все изложенное выше позволяет нам предложить в качестве модели предвзрывной люминесценции внутризонные излучательные переходы электронов валентной зоны в квазилокальные дырочные состояния, расположенные в глубине валентной зоны (рис. 7). Так как время жизни дырки в квазилокальном дырочном состоянии не превышает $\sim 10^{-14}$ с [28], то эти состояния должны непрерывно генерироваться в процессе взрывного разложения.

В настоящее время мы не видим альтернативного объяснения предвзрывной люминесценции. Предложенная модель непринужденно объясняет все наблюдаемые свойства этой люминесценции. Случайность корреляций положений максимумов люминесценции для трех объектов (2 максимума в азиде серебра и свинца и 4 в азиде таллия) представляется крайне маловероятной. Поэтому мы считаем адекватность предложенной модели если не прямо доказанной, то в высокой степени вероятной.

Следует сделать еще одно очень важное для дальнейшего замечание. Делокализация дырок из квазилокального дырочного состояния приводит к появлению горячих дырок, которые в результате ударной ионизации могут обеспечить размножение дырок [18] и, следовательно, развитие цепной реакции.

5. МОДЕЛЬ ВЗРЫВНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АЗИДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Сформулируем основные положения, которые должны быть положены в основу модели взрывного разложения.

1. Экспериментально доказан цепной характер взрывного разложения (разд. 3.2). Кинетика разложения описывается в предположении о линейном развитии цепи и квадратичном обрыве (разд. 3.3 и 4.2).

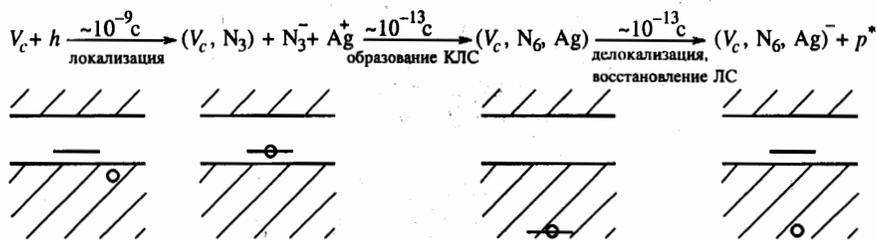
2. Экспериментальные оценки величин сечений (разд. 3.3) позволяют считать, что ветвление цепи (размножение дырок) определяется захватом дырок на катионную вакансию, обрыв — непрямой межзонной рекомбинацией.

3. Фоторазмножение дырок не вносит существенного вклада в развитие цепи. Основной механизм размножения дырок — ударная ионизация горячими дырками, образующимися при делокализации из квазилокального дырочного состояния (разд. 4.1, 4.2).

4. Цепная реакция разложения АТМ не приводит к образованию в кристалле молекулярного азота [3, 6, 7].

Эти экспериментально обоснованные положения позволяют сформулировать основные вопросы, на которые (хотя бы на уровне рабочей гипотезы) должна дать ответ предлагаемая модель.

²⁾ Корреляция в интенсивностях пиков люминесценции и плотности состояний может и не наблюдаться, так как интенсивность люминесценции зависит также от вероятностей переходов.

Рис. 8. Основные этапы реакции взрывного разложения AgN_3

1. В результате каких процессов захват дырки на катионную вакансию приводит к образованию актуального квазилокального дырочного состояния?

2. Как обеспечивается воспроизводство катионных вакансий (или центров, их заменяющих) в процессе разложения? Что является необходимым условием экспериментально наблюдаемого постоянства величины α в (2) при изменении концентрации зонных дырок в интервале $10^{18} \div 10^{20} \text{ см}^{-3}$?

Схема предлагаемой монодырочной модели звена цепи (применительно к азиду серебра), удовлетворяющая изложенному выше, приведена на рис. 8. На этом рисунке приведены только основные процессы, обуславливающие развитие цепи, заканчивающиеся образованием горячей дырки и восстановлением локального уровня в запрещенной зоне. Хорошо известные процессы ударной ионизации горячими дырками [18], приводящие к размножению дырок, и межзонной электронно-дырочной рекомбинации [22], приводящие к обрыву цепи, опущены, чтобы не усложнять рисунка. С этой же целью на рисунке не показаны излучательные переходы, ответственные за люминесценцию, которые не влияют на энергетику процесса. Весь рассматриваемый процесс удобно разделить на 3 этапа.

1. *Локализация дырки на катионной вакансии* (рис. 8). Параметры, характеризующие процесс, получены в разд. 3.2: $S_1 \sim 10^{-14} \text{ см}^2$, $\tau \sim 10^{-9} \text{ с}$. Результат этого этапа — превращение делокализованного состояния (зонной дырки) в локализованный у катионной вакансии радикал, т. е. образование неравновесного кластера (V_c, N_3^0) . Поскольку длительность этого этапа значительно превышает длительность последующих этапов, именно он определяет кинетику процесса.

2. *Образование квазилокальных дырочных состояний в результате реконструкции кластера (V_c, N_3^0) при взаимодействии с соседними ионами N_3^- и Ag^+* . Можно предполагать, что процесс реконструкции начинается с образования молекулярной связи между радикалом N_3^0 , локализованным на вакансии, и соседним ионом N_3^- ($N_3^0 + N_3^- \rightarrow N_6^-$). Этот процесс аналогичен хорошо изученному процессу автолокализации дырок в щелочногалогенидных кристаллах [18, 29]. (Квантовохимические расчеты реакции $N_3^0 + N_3^- \rightarrow N_6^-$ для изолированных радикалов и данные по экспериментальному обнаружению короткоживущих радикалов N_6^- в растворах методом импульсного фотолиза приведены в [30].) Однако в отличие от щелочногалогенидных кристаллов завершение этого процесса реконструкции приводит, по-видимому, к «размазыванию» волновой функции дырки по кластеру (V_c, N_6, Ag) . (Аналогичный процесс происходит в $AgCl$, в котором автолокализованная дырка представляет собой кластер $(AgCl_6)^{4-}$ [31].)

В настоящее время, к сожалению, отсутствуют расчеты, позволяющие хотя бы приблизительно оценить энергию, выделяющуюся на этом этапе. Однако, учитывая, что

результатирующее состояние близко к N_6^0 , и опираясь на результаты расчетов реакции (1) в [2], можно достаточно уверенно утверждать, что рассматриваемый процесс является экзотермическим. В этом случае, рассуждая аналогично [3, 4], можно считать, что выделяемая энергия запасается в виде потенциальной энергии дырки в квазилокальном дырочном состоянии (рис. 8).

Глубина этого состояния по данным, полученным при исследовании предвзрывной люминесценции (разд. 4.3), составляет 3–3.5 эВ. Умножив эту величину на число Авогадро, мы получим полную энергию, которая должна выделиться при полном разложении моля азида серебра в случае справедливости предлагаемой модели. Эта величина (~ 3 Дж/моль) близка к экспериментальному значению энерговыделения при взрыве [32], что можно рассматривать в качестве довода в пользу адекватности модели.

Таким образом, в результате рассматриваемого этапа возникает дырочное квазилокальное состояние (рис. 8), ответственное, в частности, и за предвзрывную люминесценцию (разд. 4.3). Концентрация этих состояний, согласно предлагаемой модели, пропорциональна концентрации зонных дырок, что и обеспечивает совпадение кинетик предвзрывных проводимости и люминесценции. Следует подчеркнуть, что поскольку выход внутризонной люминесценции не превышает 10^{-5} [27], она, являясь удобным индикатором процесса разложения, не влияет на его общую энергетику.

Наиболее инерционным процессом на рассматриваемом этапе является смещение тяжелых частиц в процессе реконструкции, т.е. длительность этапа составляет $\sim 10^{-13}$ с.

3. *Делокализация дырки* (рис. 8). Время жизни дырок в квазилокальном дырочном состоянии обычно не превышает $\sim 10^{-14}$ с [28]. При делокализации дырки возникает горячая зонная дырка с энергией $3 \div 3.5$ эВ. Этот процесс можно рассматривать как переход потенциальной энергии дырки в квазилокальном дырочном состоянии в кинетическую энергию горячей дырки. Таким образом, возникают горячие дырки с энергией, значительно превышающей ширину запрещенной зоны АТМ (1–1.5 эВ [11]). Размен этой энергии идет по двум каналам: ударная ионизация, приводящая к размножению зонных дырок и электронов, и эмиссия фононов, приводящая к нагреву образца, но не обеспечивающая размножения.

Согласно существующим представлениям [18], при энергиях дырки выше пороговой, которая обычно незначительно превышает E_g , вероятность ударной ионизации близка к единице. Термализация за счет эмиссии фононов становится преобладающей при энергиях ниже пороговой. Применительно к рассматриваемой схеме это означает, что вероятность ударной ионизации для дырок, делокализующихся из квазилокального дырочного состояния, оказывается близкой к единице, т.е. каждое звено цепи обеспечивает удвоение количества дырок или, пользуясь реакторной терминологией, коэффициент размножения дырок равен 2. Нагрев же образца осуществляется за счет эмиссии фононов при термализации дырок и электронов, энергия которых становится ниже пороговой.

Возникает принципиальный вопрос: что происходит с локальным пиком плотности состояний, соответствующим квазилокальному дырочному состоянию до делокализации дырки? Другими словами, где окажется уровень, соответствующий кластеру $(V_c, N_6, Ag)^-$ (рис. 8)? Прежде всего, обратим внимание на то, что кластер $(V_c, N_6, Ag)^-$, обеспечивающий наличие квазилокального дырочного состояния в глубине валентной зоны, нейтрален относительно решетки. Кластер же $(V_c, N_6, Ag)^-$, возникший в результате делокализации, обладает относительно решетки единичным отрицательным заря-

дом, т. е. заряд этого кластера совпадает с зарядом катионной вакансии. Как правило, положение энергетического уровня дефекта в зонной схеме в решающей степени определяется его зарядом [29]. Поэтому с достаточной степенью уверенности можно считать, что положение уровня кластера не будет сильно отличаться от положения уровня исходной катионной вакансии. Поскольку переход кластера в равновесное состояние сопровождается смещением тяжелых частиц, длительность этого этапа также $\sim 10^{-13}$ с.

Таким образом, делокализация дырки из квазилокального дырочного состояния приводит к исчезновению пика плотности состояний из валентной зоны и появлению локального уровня в запрещенной зоне, близкого по своему положению к уровню изолированной катионной вакансии. Появление этого уровня создает условия для повторения рассмотренной выше цепочки процессов, т. е. для продолжения цепной реакции. Другими словами, с точки зрения рассматриваемых процессов, система может самопроизвольно многократно возвращаться в исходное состояние. Таким образом, в рамках рассматриваемой модели для развития цепной реакции не требуется генерации новых вакансий, что находится в хорошем согласии с экспериментально наблюдаемым постоянством величины α в уравнении (2) при изменении концентрации зонных электронов (дырок) в пределах двух порядков.

Следует сделать два замечания по модели в целом.

1. Предлагаемая модель звена цепи согласуется со всем имеющимся в настоящее время экспериментальным материалом. Экспериментально обоснованы на сегодня следующие положения модели: мономолекулярный характер развития цепного процесса, роль дырочных квазилокальных состояний в генерации горячих дырок, ударный механизм размножения дырок. На уровне разумной, как нам представляется, рабочей гипотезы находятся следующие положения: роль катионных вакансий и состав кластеров, ответственных за актуальные локальные и квазилокальные состояния.

2. Кинетика взрывного разложения описывается уравнением (2). Поэтому мономолекулярное развитие и бимолекулярный обрыв цепи суть не предположения модели, а экспериментальный факт. Однако этот экспериментальный факт относится к уже «развившемуся» процессу взрыва, когда концентрация зонных электронов и дырок достигает $\sim 10^{18}$ см $^{-3}$ (разд. 3.2). Именно большие концентрации зонных носителей заряда приводят к насыщению процессов, обусловленных захватом на локальные центры, и обеспечивают тем самым простоту наблюдаемой кинетики процесса.

При зарождении процесса (инициировании) ситуация может оказаться обратной и процессы на биографических дефектах могут играть решающую роль. В рамках формальной кинетики простейшим вариантом учета этого обстоятельства может быть запись α в (2) в виде $\alpha = f - g(t)$, где f и $g(t)$ — константы скорости захвата дырок соответственно на катионные вакансии и на конкурирующие центры. Зависимость $g(t)$ может обеспечиваться, например, «выгоранием» этих центров в процессе инициирования. Так как развитие цепи возможно только при условии $\alpha > 0$ (т. е. $g < f$), то пороговый характер инициирования [2] может быть обусловлен именно необходимостью обеспечения достаточно «полного выгорания» ($g < f$) в результате воздействия иницирующего импульса.

В заключение хотелось бы обратить внимание на некий фундаментальный аспект проблемы, выходящий далеко за рамки задачи выяснения механизма взрывного разложения азидов тяжелых металлов. Материал, изложенный в статье, как нам представляется, убедительно демонстрирует интереснейшую возможность осуществления химических реакций в твердых телах. В газах и жидкостях необходимым условием осуще-

ствления химической реакции является реальное перемещение реагирующих партнеров (радикалов), обеспечивающее их встречу. В твердом же теле возможна реализация совершенно другой ситуации. Перемещаются электронные возбуждения, локализация которых в выделенных местах кристаллической решетки (структурный или примесный дефект) приводит к появлению (рождению) актуальных радикалов в нужном месте. Таким образом, достаточно длительный процесс миграции тяжелых частиц (обычно диффузионный) заменяется значительно более быстрой миграцией электронных возбуждений. Интереснейшие перспективы использования этой возможности, как нам представляется, пока недооцениваются в современной физике и химии твердого тела.

Авторы благодарны А. Н. Дробчику, А. Ю. Митрофанову за помощь в эксперименте и В. И. Крашенинину и В. Г. Кригеру за плодотворные дискуссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 98-03-32001а), Министерства общего и профессионального образования Российской Федерации.

Литература

1. F. P. Bowden, A. D. Yoffe, *Fast reaction in Solids*, Butterworths, Scientific Publications, London (1958), p. 242.
2. *Energetic Materials*, ed. by H. D. Fair, R. F. Walker, New York, Plenum Press, Vol. 1 (1987), p. 501.
3. B. P. Aduев, E. D. Aluker, G. M. Belokurov, and A. G. Krechetov, *Russ. Phys. J.* **39**(11), 1135 (1996).
4. B. P. Aduев, E. D. Aluker, V. G. Kriger, and Yu. A. Zakharov, *Sol. State Ionics* **101-103**, 33 (1997).
5. V. Kriger and A. Kalensky, *Chem. Phys. Rep.* **14**(4), 556 (1995).
6. В. И. Крашенинин, Л. В. Кузьмина, В. Ю. Захаров, *ЖПХ* **69**(1), 21 (1996).
7. V. I. Krascheninin, L. V. Kuzmina, Yu. A. Zakharov, and A. Yu. Stalinin, *Chem. Phys. Rep.* **14**(4), 126 (1995).
8. Е. И. Александров, А. Г. Вознюк, *Физика горения и взрыва* **19**(4), 143 (1983).
9. Э. Д. Алукер, В. В. Гаврилов, Р. Г. Дейч, С. А. Чернов, *Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галлоидных кристаллах*, Зинатне, Рига (1987), с. 183.
10. Н. Н. Семенов, *Ценные реакции*, Наука, Москва (1986), с. 534.
11. Ю. А. Захаров, В. А. Невоструев, С. М. Рябых, Ю. Н. Сафонов, *Химия высоких энергий* **19**(5), 398 (1985).
12. С. И. Куракин, Г. М. Диамант, В. М. Пугачев, *Изв. АН СССР, Неорганические материалы* **26**(11), 2301 (1990).
13. B. P. Aduев, E. D. Aluker, G. M. Belokurov, A. G. Krechetov, *Chem. Phys. Rep.* **16**(8), 1479 (1997).
14. B. P. Aduев, E. D. Aluker, A. G. Krechetov, *Chem. Phys. Rep.* **17**(3), 469 (1998).
15. A. B. Gordienko, Yu. M. Zhuravlev, and A. S. Poplavnoi, *Phys. Stat. Sol. B* **198**, 707 (1996).
16. Б. П. Адуев, Э. Д. Алукер, Г. М. Белокуров, А. Г. Кречетов, *Письма в ЖЭТФ* **62**, 794 (1995).
17. О. В. Богданкевич, В. С. Летохов, А. Ф. Сучков, *Физ. и техн. полупроводников* **3**(5), 665 (1969).
18. Э. Д. Алукер, Д. Ю. Лусис, С. А. Чернов, *Электронные возбуждения и радиолуминесценция щелочно-галлоидных кристаллов*, Зинатне, Рига (1979), с. 251.
19. B. P. Aduев, E. D. Aluker, A. G. Krechetov, and A. Yu. Mitrofanov, *Phys. Stat. Sol. B* **207**, 535 (1998).
20. Б. П. Адуев, Э. Д. Алукер, Ю. А. Захаров, А. Г. Кречетов, И. В. Чубукин, *Письма в ЖЭТФ* **66**, 101 (1997).

21. Б. П. Адуев, Э. Д. Алукер, А. Г. Кречетов, А. Ю. Митрофанов, А. Б. Гордиенко, А. С. Поплавной, Письма в ЖТФ 25(9), 28 (1999).
22. В. П. Грибковский, *Теория поглощения и испускания света в полупроводниках*, Наука и техника, Минск (1975), с. 463.
23. Б. П. Адуев, Э. Д. Алукер, А. Г. Кречетов, Ю. П. Сахарчук, Письма в ЖТФ 24(16), 31 (1998).
24. J. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Engelwood Cliffs, New Jersey (1971), p. 456.
25. E. H. Younk and A. V. Kunz, *Int. J. Quant. Chem.* 63, 615 (1997).
26. П. А. Родный, ФТТ 34(7), 1975 (1992).
27. Б. П. Адуев, Э. Д. Алукер, В. В. Гаврилов, Р. Г. Дейч, С. А. Чернов, ФТТ 12, 3521 (1996).
28. F. Bassani, G. P. Parravicini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids*, Pergamon Press, New-York, London (1975), p. 391.
29. A. M. Stoneham, *Theory of Defects in Solids*, Clarendon Press, Oxford (1975), p. 731.
30. M. S. Workentin, B. D. Wagner, F. Negri et al., *J. Phys. Chem.* 99(1), 94 (1995).
31. J. P. Spoonhower and A. P. Morcetti, *J. Phys. Chem. Sol.* 51(7), 793 (1990).
32. S. Zeman, M. Dimin, S. Truchic, and V. Kabatova, *Thermochim. Acta* 80, 137 (1984).